ÜBER

DIE JODPROPIOLSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

EINGEREICHT VON

FRIEDRICH STOLZ

AUS

HEILBRONN AM NECKAR,

ASSISTENT AM CHEMISCHEN LABORATORIUM DER KGL. AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU MÜNCHEN.

MÜNCHEN.

BUCHDRUCKEREI VON M. ERNST.

1886.

ÜBER

DIE JODPROPIOLSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

EINGEREICHT VON

FRIEDRICH STOLZ

AUS

HEILBRONN AM NECKAR,

ASSISTENT AM CHEMISCHEN LABORATORIUM DER KGL. AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU MÜNCHEN.

MÜNCHEN.

BUCHDRUCKEREI VON M. ERNST.

1886.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. von Baeyer, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstanden ist, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Desgleichen fühle ich mich gedrungen, meinem früheren leider verstorbenen Lehrer, Herrn Dr. Clemens Zimmermann, für das rege Interesse, das er meinen Studien schenkte, aufrichtigst zu danken.

Die Jodpropiolsäure ist von Herrn Professor v. Baeyer im Verlaufe seiner Untersuchungen über Polyacetylenverbindungen entdeckt und in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft XVIII. 2274 beschrieben worden. Derselbe hatte die Güte die eingehende Bearbeitung dieser Säure mir zu übertragen und ich theile im Nachfolgenden die Resultate meiner diesbezüglichen Arbeit mit.

Das Hauptziel meiner Arbeit war, durch Anlagerung der Halogene und Halogenwasserstoffsäuren an die Jodpropiolsäure zu einer Reihe von substituirten Acrylsäuren zu gelangen, von welchen die Stellung des Jodatoms von vornherein bekannt war. Ausserdem versprach ihre Vergleichung mit den bereits bekannten von Hill, Mabery und Lloyd aus der Brompropiolsäure dargestellten Säuren eine Aufklärung der Constitution der zahlreichen möglichen di- und trihalogensubstituirten Acrylsäuren. Nebenbei konnte ich einige Thatsachen constatiren, welche die eigenthümlichen Festigkeitsverhältnisse der Acetylenverbindungen deutlich kennzeichnen.

Bei Baeyers Arbeiten über die Polyacetylene stellte sich heraus, dass der von Berend[1]) durch Einwirkung von Jodlösung auf Acetylensilber erhaltene Körper Dijodacetylen war. Es war nun von Interesse zu erfahren, wie Jod auf die Kupferverbindung des Propiolsäureesters einwirkt. Dabei zeigte sich, dass in der That Jod an die Stelle des Kupfers tritt und Jodpropiolsäureester entsteht, aus dem auch durch Verseifen die Jodpropiolsäure erhalten wird.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 135, 256.

I. Jodpropiolsäureaether,

$J- C\equiv C- CO^2. C^2H^5$.

Als Ausgangsmaterial zu meiner Arbeit diente die von Bandrowsky[1]) entdeckte Propiolsäure, bezw. der daraus durch Erhitzen mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhaltene Aethylester[2]). Der Propiolsäureester wurde in der circa tausendfachen Menge Wasser suspendirt und durch allmähligen Zusatz von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefällt, so lange dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Ein Ueberschuss von Kupferchlorürlösung ist zu vermeiden, da die Kupferverbindung des Propiolsäureesters darin löslich ist. Der entstandene schön orangegelbe Niederschlag[3]) wird auf einem Colatorium gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und noch feucht in einem Kolben in Wasser suspendirt. Man setzt dann eine wässrige Lösung von Jod in Jodkalium so lange zu, bis die braune Farbe des Jods nicht mehr verschwindet und schüttelt dabei nach jedem Zusatz tüchtig um. Dann lässt man noch einige Zeit stehen, filtrirt den aus Kupferjodür und Jodpropiolsäureester bestehenden Niederschlag ab, saugt ihn mit der Pumpe so weit als möglich trocken und presst ihn schliesslich zwischen Filtrirpapier aus. Die mit etwas Alkohol befeuchtete Masse schüttelt man darauf mit Aether aus, bis eine auf einem Uhrglas verdunstete Probe keine Krystalle mehr zurücklässt. Durch Verdunsten der aetherischen Lösung erhält man grosse farblose Prismen vom Schmelz-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XIII, 2340; XV, 2701.

[2]) Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 677.

[3]) Bandrowsky's Angabe, dass die Kupferverbindung des Propiolsäureaethers krystallisirt erhalten werden kann, fand ich nicht bestätigt.

punkt 78°. In Alkohol und Aether ist der Jodpropiolsäureester leicht löslich, weniger leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden:	Berechnet für $JC\equiv C-CO^2.C^2H^5$:
C 26.7	26.7 pCt.
H 2.4	2.2 „
J 56.19	56.69 „

Der Aethylester der Jodpropiolsäure ist von ganz ausnehmender Beständigkeit. Das tertiär an Kohlenstoff gebundene Jodatom wird beim Kochen mit Brømsilber in alkoholischer Lösung nicht durch Brom ersetzt. Nach sechswöchentlichem Stehen mit englicher Schwefelsäure und wenig Wasser hatte der Jodpropiolsäureester sich noch nicht verändert oder Wasser addirt. Ebensowenig trat eine Umsetzung ein beim Kochen der alkoholischen Lösung mit essigsaurem Silber, auch nicht beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 160°. Als eine alkoholische Lösung des Jodpropiolsäureesters mit Salzsäuregas gesättigt wurde, erfolgte auch keine Addition von Chlorwasserstoff, sondern es krystallisirte daraus wieder der unveränderte Ester. Auch beim Kochen mit Jod in aetherischer, Chloroform- oder alkoholischer Lösung ging keine Reaction vor sich.

Jodpropiolsäure,

$J-C\equiv C-CO^2H$.

Die freie Jodpropiolsäure erhält man durch Verseifen des Jodpropiolsäureesters mit etwas mehr als der berechneten Menge fünfprocentiger Kali- oder Natronlauge bei 60—80°. Nach dem Sättigen mit Kohlensäure filtrirt man von dem nicht verseiften Ester ab, säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahirt einigemal mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers hinter-

bleibt die Säure in kleinen Prismen, welche zur Reinigung aus Wasser umkrystallisirt werden. Man erhält so glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. Die Analyse ergab:

Gefunden:	Berechnet für $JC \equiv C - CO^2H$:
C 18.5	18.3 pCt.
H 0.6	0.5 „
J 64.4	64.8 „

Die Alkali- und Erdalkalisalze der Jodpropiolsäure geben mit Wasser erwärmt Monojodacetylen $JC \equiv CH$.

Eine andere Darstellungsmethode der Jodpropiolsäure besteht darin, dass man eine Lösung von Jod in Jodkalium auf die Kupferverbindung des propiolsauren Calciums oder Baryums einwirken lässt. Doch ist dieselbe der obigen nicht vorzuziehen, da viel Propiolsäure unverändert bleibt. Versuche, die Jodpropiolsäure aus der Kupferverbindung des propiolsauren Kaliums darzustellen, ergaben das bemerkenswerthe Resultat, dass bei der Einwirkung von Jod in Jodkalium gelöst auf diese Verbindung nicht Jodpropiolsäure, sondern ein indifferenter Körper entsteht, der sich durch die Analyse als

Tetrajodaethylen $J^2C = CJ^2$

zu erkennen gab.

Gefunden:	Berechnet:
J 95.3	95.4 pCt.

Diese Reaction kennzeichnet deutlich die geringe Festigkeit, mit der die Carboxylgruppe am Acetylen gebunden ist.

Der Körper krystallisirt aus Aether in farblosen Prismen, die am Licht leicht braun und gelb werden. Er schmilzt unscharf gegen 165°, indem er sich unter Entwicklung von Joddämpfen zersetzt.

Dieselbe Verbindung erhält man neben kleinen Mengen von Dijodacetylen $JC \equiv CJ$ durch Einwirkung

einer Lösung von Jod in Jodkalium auf Acetylenkupfer und Ausschütteln mit Aether. Bei einer Jodbestimmung wurde

Gefunden:	Berechnet:
J 95.28	95.4 pCt.

Salze der Jodpropiolsäure.

1. Jodpropiolsaures Kalium,

$$JC{\equiv}C-CO^2K.$$

Man erhält dasselbe, wenn man eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Kali neutralisirt und hierauf das zwanzigfache Volumen trockenen Aethers zufügt. Das Salz scheidet sich sofort in Gestalt kleiner glänzender Nadeln ab, welche auf einem mit trockenem Aether benetzten Filter gesammelt, mit trockenem Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Dasselbe ist ausserordentlich hygroskopisch. Zur Bestimmung des Kaliums wurde das Salz mit Wasser einigemale abgedampft, dann mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und nach dem Glühen als Kaliumsulfat gewogen.

Gefunden:	Berechnet:
K 17.2	16.6 pCt.

2. Jodpropiolsaures Baryum,

$$(J{-}C{\equiv}C{-}CO^2)^2Ba.$$

Jodpropiolsäure wird in Barytwasser gelöst, der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt und die filtrirte Lösung im Vacuum zur Trockene eingedampft. Man erhält so das Salz als amorphe im Wasser leicht lösliche Masse. Eine Baryumbestimmung ergab:

Gefunden:	Berechnet:
Ba. 25.99	25.91 pCt.

3. Jodpropiolsaures Kupfer,

$(J–C\ \ C–CO^2)^2Cu.$

Dieses Salz wird erhalten durch Auflösen von frisch gefälltem Kupferhydroxyd in einer wässrigen Lösung von Jodpropiolsäure und Eindampfen im Vacuum. Es entsteht zuerst ein grüner Firniss, welcher vollständig eingetrocknet ein schön grünes Pulver gibt. Bei der Kupferbestimmung wurde

Gefunden:	Berechnet:
Cu 13,82	13.96 pCt.

4. Jodpropiolsaures Silber,

$J–C{\equiv}C–CO^2Ag.$

Salpetersaures Silber fällt aus einer wässerigen Lösung von jodpropiolsaurem Kalium einen schweren weissen Niederschlag von jodpropiolsaurem Silber. Mit Wasser gelinde erwärmt zersetzt sich dieses Salz unter Abscheidung von Jodsilber. Zum Zwecke der Analyse wurde es im Vacuum getrocknet, mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt und das gebildete Jodsilber gewogen.

Gefunden:	Berechnet:
Ag J 76.9	77.5 pCt.

II. Substituirte Acrylsäuren.

Durch Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren, freien und gemischten Halogenen an die Jodpropiolsäure gelangt man zu einer Reihe substituirter Acrylsäuren, deren Darstellung und Eigenschaften im Folgenden beschrieben werden.

β Dijodacrylsäure,

$CJ^2 \cdot CH\ CO^2H$.

Löst man Jodpropiolsäure in rauchender wässriger Jodwasserstoffsäure auf, so erfüllt sich in kurzer Zeit die Flüssigkeit mit Krystallen der Dijodacrylsäure. Diese werden auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so die Säure in schwach gelblich gefärbten, schön ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 133°, welche kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heissem, leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Eine Jodbestimmung ergab:

Gefunden:	Berechnet:
J 77.80	77.39 pCt.

Dass dieser Säure wirklich die oben angegebene Constitution zukommt, zeigt die Bildung der isomeren

αβ-Dijodacrylsäure,

$CHJ{=}CJ{-}CO^2H$

aus Propiolsäure mittelst Jod. Zur Darstellung dieser Säure kocht man Propiolsäure in aetherischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Jod, verdunstet hierauf den Aether, entfärbt das erhaltene Product mit schwefliger Säure und krystallisirt aus heissem Wasser um. Beim Erkalten der wässerigen Lösung scheidet sich die Säure zuerst als Oel ab, welches bald zu prachtvollen Prismen erstarrt; aus der Mutterlauge krystallisirt dann der Rest der Säure in centimeterlangen Nadeln. Die αβ-Dijodacrylsäure schmilzt bei 106°; sie

ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, der entweichende Dampf riecht eigenthümlich und reitzt die Augen zu Thränen (Unterschied von der β-Dijodacrylsäure).

Die Analyse ergab:

Gefunden:	Berechnet:
J 78,30	78.39 pCt.

Bromjodacrylsäuren,

$C^3 J Br H^2 O^2$.

Jodpropiolsäure löst sich leicht in kalter rauchender Bromwasserstoffsäure und es erfolgt in derselben Weise wie bei Jodwasserstoff eine Anlagerung von Bromwasserstoff, indem sich in der Flüssigkeit eine Menge schöner farbloser Nadeln von Bromjodacrylsäure bildet. Dieselben werden nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus siedendem Wasser umkrystallisirt. So dargestellt bildet die Säure gut ausgebildete farblose Prismen vom Schmelzpunkt 96°: sie ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Eine Halogenbestimmung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet für $C^3 J Br H^2 O^2$:
Ag J + Ag Br	152.86	152.70 pCt.
J + Br	74.79	74.72 „

Eine zweite Bromjodacrylsäure erhält man durch Anlagern von Bromjod an Propiolsäure. Zu ihrer Darstellung kocht man Propiolsäure mit einer aetherischen Lösung von Bromjod in geringem Ueberschuss über die berechnete Menge etwa eine Stunde am Rückflusskühler. Das Bromjod wird erkalten durch gelindes Erwärmen von Jod mit einem kleinen Ueberschuss von Brom. Der nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibende Rückstand wird durch schweflige Säure von dem nicht gebundenen Halogen befreit und aus Aether krystallisirt. Die erhaltenen Krystalle werden zwischen

Filtrirpapier gepresst und in heissem Wasser aufgelöst; die Lösung wird durch Thierkohle entfärbt und im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Die Säure ist leicht löslich, scheidet sich aus heissem Wasser beim Erkalten als Oel ab und krystallisirt nach dem Verdunsten des Wassers. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff ist diese Bromjodacrylsäure leicht löslich, weniger leicht in Ligroin. Aus Wasser krystallisirt zeigt sie den Schmelzpnnkt 71°. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

Gefunden:		Berechnet für $C^3JBrH^2O^2$:
AgJ + AgBr	152.16	152.70 pCt.
J + Br	74.68	74.72 „

Keine dieser beiden Bromjodacrylsäuren stimmt mit der von Hill[1]) aus Brompropiolsäure mittelst Jodwasserstoff erhaltenen Säure vom Schmelzpunkt 110° überein. Nun sind aber folgende drei Bromjodacrylsäuren möglich:

I. $CJBr = CH - CO^2H$

II. $CJH = CBr - CO^2H$

III. $CBrH = CJ - CO^2H$.

Bei der Addition von Bromwasserstoff zu Jodpropiolsäure kann sich sowohl die Säure I. als auch II. bilden, ebenso bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Brompropiolsäure. Bei der Anlagerung von Bromjod zu Propiolsäure endlich ist sowohl die Bildung der Säure II. als die der Säure III. möglich. Zur Aufklärung der Constitution dieser drei verschiedenen Bromjodacrylsäuren wurde die aus Jodpropiolsäure mittelst Bromwasserstoff dargestellte Säure in alkoholischer Lösung mit Bromsilber einige Stunden gekocht, um das Jod durch Brom zu ersetzen und die Säure in Dibromacrylsäure überzuführen. Diese Lösung wurde dann abfiltrirt, zur Trockene verdampft und der Rück-

[1]) Amer. chem. Journ. 3, 175 und Ber. d. d. chem. Ges. XII. 660.

stand aus Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure zeigte auch den der bekannten αβ Dibromacrylsäure $CBrH \cdot CBr\ CO^2H$ zukommenden Schmelzpunkt von 85°. (Leider reichte die Substanz nicht zu einer Analyse). Es muss also der aus Jodpropiolsäure und Bromwasserstoff erhaltenen Säure die Constitution II. $CJH = CBr - CO^2H$ zukommen und die von Hill dargestellte muss, da sie nicht identisch ist mit der aus Propiolsäure und Bromjod dargestellten Bromjodacrylsäure, die Constitution I. besitzen. Somit ist anzunehmen, dass beim Anlagern von Jodwasserstoff an Brompropiolsäure das Jod in die β Stellung und beim Anlagern von Bromwasserstoff an Jodpropiolsäure das Brom in die α Stellung tritt. Die Thatsache, dass bei der Addition von Jodwasserstoff an Jodpropiolsäure das Jod in die β Stellung geht, und dass die so entstehende β Dijodacrylsäure höher schmilzt (Schmelzpunkt 133°) als die αβ Dijodacrylsäure (Schmelzpunkt 106°), spricht ebenfalls dafür, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Brompropiolsäure sich die Säure I. bildet, welche einen höheren Schmelzpunkt (110°) hat als die aus Jodpropiolsäure mittelst Bromwasserstoff erhaltene Bromjodacrylsäure vom Schmelzpunkt 96°.

Da bei der Addition von Bromwasserstoff zu Brompropiolsäure die αβ Dibromacrylsäure $CHBr = CBr — CO^2H$ [1]) entsteht, so ist dies ein weiterer Beweis für die Annahme, dass sich bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Jodpropiolsäure die Säure II. $CHJ = CBr — CO^2H$ bildet, dass also hier das Brom ebenfalls in die α Stellung eintritt.

Es bleibt dann für die dritte Säure aus Propiolsäure und Bromjod nur die Formel III. $CBrH \cdot CJ - CO^2H$ übrig.

[1]) Hill: Ber. d. d. chem. Ges. XII. 660.

So glatt und leicht sich Bromwasserstoff und Jodwasserstoff zu Jodpropiolsäure addirt, so wenig findet eine Einwirkung von Chlorwasserstoff weder auf die freie Säure noch auf den Aethylaether statt. Es gelang nicht, durch Auflösen von Jodpropiolsäure in gesättigter Salzsäure noch durch Sättigen einer wässrigen Lösung von Jodpropiolsäure mit Chlorwasserstoff eine Chlorjodacrylsäure zu erhalten; ebensowenig trat eine Reaction ein, als eine alkoholische Lösung von Jodpropiolsäureaether mit Salzsäuregas gesättigt wurde. Und als in eine alkoholische Lösung von Jodpropiolsäure Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet wurde, bildete sich nur Jodpropiolsäureaether, aber kein Chlorjodacrylsäureester. Die nach dem Verdunsten des Alcohols erhaltenen Krystalle schmolzen bei 78° und eine Halogenbestimmung gab für Jodpropiolsäureetser stimmende Zahlen.

Da sich auf diese Weise keine Chlorjodacrylsäure erhalten liess, so wurde versucht, eine solche Säure durch Addition von Chlorjod zu Propiolsäure herzustellen.

Chlorjodacrylsäure,

$C^3 J Cl H^2 O^2$.

Eine aetherische Lösung von Propiolsäure wurde mit einem geringen Ueberschuss einer Lösung von Chlorjod in Aether einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das dazu nöthige Chlorjod wurde nach der von Bunsen[1]) angegebenen Methode dargestellt durch Auflösen einer berechneten Menge Jod in Königswasser und Ausschütteln dieser Flüssigkeit mit Aether. Die aetherische Lösung von Chlorjod wurde einigemale durch Schütteln mit Wasser gewaschen und dann mit der Propiolsäurelösung versetzt. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Produkt wurde mit schwefliger Säure entfärbt und nach dem Pressen zwischen Filtrirpapier aus heissem Wasser umkrystallisirt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 84, 8.

Man erhält so die Chlorjodacrylsäure in strahlenartig gruppirten Krystallen von schönem Perlmutterglanze, welche in allen Lösungsmitteln leicht löslich sind, etwas weniger leicht in Ligroin. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 72°. Eine Halogenbestimmung gab folgendes Resultat:

Gefunden:		Ber. für $C^3JClH^2O^2$:
Ag J + Ag Cl	162.68	162.82 pCt.
J + Cl	69.79	69.87 „

Welche Constitution dieser Säure zukommt, ob $CHJ{=}CCl{-}CO^2H$ oder $CHCl = CJ - CO^2H$, lässt sich vorderhand nicht entscheiden.

Dibromjodacrylsäure,
$CJBr{=}CBr \cdot CO^2H$.

Eine Lösung von Jodpropiolsäure in Chloroform wird unter Abkühlung mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, so lange noch die Farbe des Broms verschwindet. Das nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende Additionsproduct wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und stellt dann prachtvolle, seidenglänzende, mehr als centimeterlange Nadeln vom Schmelzpunct 147° dar, welche wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden:		Ber. für $C^3JBr^2HO^2$:
Ag J + Ag Br	171.5	171.6 pCt.
J + Br	80.55	80.61 pCt.

Mabery und Lloyd[1]) erhielten durch Einwirkung von Bromjod auf Brompropiolsäure eine Dibromjodacrylsäure, für welche sie den Schmelzpunkt 139—140° angeben. Ob diese nun identisch ist mit der soeben beschriebenen, und ob die geringe Verschiedenheit der Schmelzpunkte nur durch Verunreinigungen der einen

[1]) Amer. chem. Journ. 4, 92.

oder der andern Säure bedingt ist, bleibt noch unentschieden.

Ein Versuch, die Dibromjodacrylsäure durch Addition von Brom an Jodpropiolsäure in wässriger Lösung zu erhalten, führte zu dem auffallenden Resultate, dass hierbei unter Kohlensäureabspaltung

Dibromjodaethylen $CJBr = CHBr$

gebildet wird: abermals eine Reaction, welche die lose Bindung zwischen dem Acetylen und der Carboxylgruppe illustirt.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Jodpropiolsäure mit Bromwasser (oder besser mit einer Lösung von Brom in wässriger Bromkaliumlösung) ohne abzukühlen, so verschwindet die Farbe des Broms sofort, während eine lebhafte Kohlensäureentwicklung stattfindet und sich ein weisser krystallinischer Niederschlag abscheidet. Der letztere wird nach beendeter Reaction mit Aether ausgeschüttelt, die aetherische Lösung zuerst behufs Entfernung des überschüssigen Broms mit schwefliger Säure, dann mit Sodalösung und endlich mit Wasser geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Dibromjodaethylen in Form kleiner gelblicher Prismen vom Schmelzpunkt 66°. Eine Halogenbestimmung ergab:

Gefunden:		Ber. für C^2HBr^2J:
AgBr + AgJ	196.7	195.8 pCt.
Br + J	92.33	91.98 „

Trijodacrylsäure,

$CJ^2 = CJ - CO^2H$.

Jodpropiolsäure wird in aetherischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Jod zwei Stunden am Rückflusskühler erwärmt, die Lösung mit schwefliger Säure vom überschüssigen Jod befreit und verdunstet.

Die ausgeschiedene Trijodacrylsäure wird darauf aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Sie stellt so grosse farblose Prismen vom Schmelzpunkt 207° dar, die sich am Licht schwach roth färben. Die Säure ist fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Aether und Alkohol. Die Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

Gefunden:	Ber. für $C^3J^3HO^2$:
J 84.22	84.66 pCt.

Es ist auffallend, dass, während die Jodpropiolsäure so leicht beim Kochen mit Jod in aetherischer Lösung Jod addirt, dies beim Jodpropiolsäureester nicht der Fall ist. Auch beim Kochen mit Jod in Aether gelöst, unter Zusatz von etwas Mercurijodid, erfolgte keine Aufnahme von Jod, ebensowenig als der Aether durch Chloroform oder Alkohol ersetzt wurde.

Dijodbromacrylsäure,

$CJ^2 = CBr - CO_2H$.

Eine aetherische Lösung von Jodpropiolsäure wird mit der berechneten Menge Bromjod einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene Produkt wird durch schweflige Säure vom überschüssigen Bromjod befreit und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so die Dijodbromacrylsäure in Form farbloser, glänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 182°. Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

Gefunden:		Ber. für $C^3J^2BrHO^2$:
AgBr + AgJ	163.8	163.2 pCt.
Br + J	83.1	82.8 pCt.

Mabery und Lloyd[1]) erhielten durch Anlagern von Jod an Brompropiolsäure eine Dijodbromacrylsäure vom Schmelzpunkt 160°, also verschieden von der soeben

[1]) Amer. chem. Journ. 3, 124.

beschriebenen aus Jodpropiolsäure und Bromjod erhaltenen Dijodbromacrylsäure. Da nun der ersteren nach ihrer Entstehungsweise die Formel $CBrJ=CJ-CO^2H$ zukommen muss, so ergibt sich für die letztere die schon oben angeführte Constitution $CJ^2-CBr-CO^2H$.

Dijodchloracrylsäure,
$C^3J^2ClHO^2$.

Eine Lösung von Chlorjod in Aether, dessen Bereitungsweise oben bei der Darstellung der Chlorjodacrylsäure angegeben wurde, wird mit ebenfalls in Aether gelöster Jodpropiolsäure etwa eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann mit schwefliger Säure geschüttelt, bis das überschüssige Chlorjod zersetzt ist und die aetherische Lösung verdunstet. Die so erhaltene Säure wird aus heissem Wasser, aus dem sie sich zuerst als Oel abscheidet, umkrystallisirt. Aus Wasser krystallisirt sie in glänzenden Blättchen, die sich am Lichte rosa färben. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 143°. In Ligroin uud in kaltem Wasser ist die Dijodchloracrylsäure ziemlich schwer löslich, leichter in heissem Wasser, in Akohol und in Aether. Bei einer Halogenbestimmung wurden folgende Zahlen erhalten:

Gefunden:		Ber. für $C^3J^2ClHO^2$:
AgCl + AgJ	170.98	171.14 pCt.
Cl + J	80.66	80.74 „

Ueber die Constitution dieser Dijodchloracrylsäure lässt sich nichts Bestimmtes sagen, aber es ist wahrscheinlich, dass das Jod des Chlorjods auch hier in die β Stellung tritt, wie bei der Addition von Jodwasserstoff zur Jodpropiolsäure β Dijodacrylsäure entsteht und bei der Einwirkung von Bromjod auf Jodpropiolsäure sich die α Brom β dijodacrylsäure $CJ^2=CBr-CO^2H$ bildet — es ist also wahrscheinlich,

dass der aus Jodpropiolsäure mittelst Chlorjod dargestellten Dijodchloracrylsäure die Formel

$$CJ^2 = CCl - CO^2H$$

zukommt.

Chlorbromjodacrylsäure,
$C^3ClBrJHO^2$.

Man erhält diese Säure durch Eintragen einer Lösung von Jodpropiolsäure in Chloroform in eine Lösung von Chlorbrom in Chloroform. Der Zusatz der Säure zu der Chlorbromlösung geschieht allmählich und unter Abkühlung. Das Chlorbrom wird dargestellt durch Sättigen einer Lösung von Brom in Chloroform mit Chlorgas. Man hat dabei zu achten, dass das Chlorbrom stets im Ueberschuss bleibt. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms bei gewöhnlicher Temperatur zurückbleibende Chlorbromjodacrylsäure wird zuerst zwischen Filtrirpapier gepresst und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie bildet glänzende, dem chlorsauren Kalium ähnliche Blättchen vom Schmelzpunkt 128—129°, welche leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, weniger in Ligroin. Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden:		Ber. für $C^3ClBrJHO^2$:
AgJ + AgBr + AgCl	182.16	181.88 pCt.
J + Br + Cl	77.89	77.84 „

Diese Chlorbromjodacrylsäure ist nicht identisch mit der von Mabery und Lloyd[1]) aus Brompropiolsäure mittelst Chlorjod dargestellten Säure, die bei 115—116° schmilzt; welche Constitution ihr aber zukommt, kann ich nicht entscheiden.

[1]) Amer. chem. Journ. 4, 96.

Ueberblick

über die

Anlagerung von Halogenwasserstoff, freien und gemischten Halogenen an die Propiolsäure, Brompropiolsäure und Jodpropiolsäure.

Stellt man die Resultate dieser Arbeit zusammen und vergleicht sie mit den aus den früher bekannten Acrylsäuren gewonnenen Erfahrungen, so ergibt sich Folgendes:

1) Lagert man an Propiolsäure Chlorwasserstoff an, so erhält man β Chloracrylsäure[1]) $CHCl=CH-CO^2H$, es geht also in diesem Fall das Chlor in die α Stellung (Bandrowsky).

2) Bei der Addition von Bromwasserstoff an Propiolsäure erhielt Bandrowsky[1]) eine Bromacrylsäure vom Schmelzpunkt 53°, welche er für identisch hält mit der von Wallach[2]) aus Tribrommilchsäuretrichloraethylidenester dargestellten β Bromacrylsäure vom Schmelzpunkt 115—116°, weil sie sich am Lichte nicht zersetzt, wie dies bei der von Wagner und Tollens[3]) und Philippi und Tollens[4]) aus α und αβ Dibrompropionsäure dargestellten α Bromacrylsäure vom Schmelzpunkt 69—70° der Fallist. Da es nun zweifelhalt war, welche Constitution der von, Bandrowsky aus Propiolsäure mittelst Bromwasserstoff erhaltenen Bromacrylsäure zukommt, so wiederholte ich diesen Versuch und erhielt in der That die bei 115° schmelzende β Bromacrylsäure:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XV, 2702.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 193, 55.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 171, 340.
[4]) Ann. Chem. Pharm 171, 333.

es tritt also in diesem Falle das Brom in die β Stellung.[1])

3) Durch Anlagern von Jodwasserstoff an Propiolsäure hat Bandrowsky[2]) eine Jodacrylsäure dargestellt, über deren Constitution er aber nichts angibt. Wahrscheinlich geht das Jod in die β Stellung, doch lässt sich dies mit Sicherheit nicht beweisen.

4) Wie sich bei der Addition von Chlorjod zu Propiolsäure das Chlor und das Jod anlagern, darüber ist nichts bekannt.

5) Mabery und Lloyd[3]) haben aus Brompropiolsäure mittelst Chlorwasserstoff eine Chlorbromacrylsäure dargestellt, sagen aber nichts über die Constitution dieser Säure. Es ist also unbekannt, ob das Chlor in die α oder β Stellung geht.

6) Durch Addition von Bromwasserstoff zu Brompropiolsäure erhielt Hill[4]) die α,β Dibromacrylsäure. Hier geht also das Brom des Bromwasserstoffs in die α Stellung.

7) Jodwasserstoff lagert sich an Jodpropiolsäure in der Art an, dass β Dijodacrylsäure entsteht. Das Jod des Jodwasserstoffs geht hier in die β Stellung.

8) Aus Brompropiolsäure und Jodwasserstoff erhielt Hill[5]) eine Jodbromacrylsäure, über deren Constitution er nichts angibt. Es ergibt sich aber aus meiner Arbeit, dass sich die Säure

---

[1]) Vergleich übrigens Robert Otto und Heinrich Beckurts: Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 245.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XV, 2702.

[3]) Amer. chem. Journ. 3, 127.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. XII, 660.

[5]) Amer. chem. Journ. 3, 175.

$CJBr = CH - CO^2H$ bildet, dass also hier das Jod des Jodwasserstoffs neben das Brom in die β Stellung tritt.

9) Bei der Anlagerung von Bromwasserstoff zu Jodpropiolsäure tritt, wie ich oben gezeigt habe, das Brom in die α Stellung, also ähnlich wie bei der Anlagerung von Bromwasserstoff zu Brompropiolsäure.

10) Addirt man Bromjod zu Propiolsäure, so geht merkwürdiger Weise das Jod in die α, das Brom in die β Stellung.

11) Mabery und Lloyd[1]) haben durch Addition von Chlorbrom zu Brompropiolsäure die α Chlor β dibromacrylsäure $CBr^2 = CCl - CO^2H$ dargestellt. In diesem Fall geht das Brom neben das Brom in die β Stellung, das Chlor in die α Stellung.

12) Durch Einwirkung von Bromjod auf Brompropiolsäure erhielten Mabery und Lloyd[2]) eine Dibromjodacrylsäure, von der sie keine Constitution angeben. Wahrscheinlich ist diese Säure vom Schmelzpunkt 139—140° identisch mit der von mir dargestellten Säure $CJBr = CBr - CO^2H$; dann geht das Jod hier in die β, das Brom in die α Stellung.

13) Durch Addition von Bromjod zu Jodpropiolsäure hielt ich die β Dijodbromacrylsäure $CJ^2 = CBr - CO^2H$, wo das Jod wieder in die β Stellung neben das Jod tritt, während das Brom in die α Stellung geht.

14) Ueber die Constitution der Dijodchloracrylsäure aus Jodpropiolsäure und Chlorjod ist nichts bekannt, wahrscheinlich geht das Jod des Chlorjods

[1]) Amer. chem. Journ. 6, 158.

[2]) Amer. chem. Journ. 4, 92.

in die β Stellung. Dieser Fall liesse sich entscheiden durch Addition von Jod zur Chlorpropiolsäure.

15) und 16). Wie sich endlich bei der durch Einwirkung von Chorjod auf Brompropiolsäure von Mabery und Lloyd[1]) dargestellten Chlorbromjod acrylsäure die Halogene anlagern, lässt sich ebenso wenig sagen, als bei der von mir aus Jodpropiolsäure mittelst Chlorbrom erhaltenen Chlorbromjodacrylsäure.

Fasst man diese Thatsachen zusammen, so geht daraus nur soviel mit Sicherheit hervor, dass beim Anlagern der Halogene an Brompropiolsäure und Jodpropiolsäure das Jod mit Vorliebe die β Stellung aufsucht, namentlich wenn sich schon ein Jodatom in der β Stellung befindet. Das Brom und das Chlor scheinen zwischen der α und β Stellung zu schwanken.

Zusammenstellung der neuen von mir dargestellten Acrylsäuren.

Name:	Constitution:	Schmelzpunkt
α Brom β jodacrylsäure	$CJH = CBr - CO^2H$	96°
α Jod β bromacrylsäure	$CBrH = CJ - CO^2H$	71°
β Dijodacrylsäure	$CJ^2 = CH - CO^2H$	133°
αβ Dijodacrylsäure	$CJH = CJ - CO^2H$	106°
Chlorjodacrylsäure	?	72°
Dibromjodacrylsäure	$CJBr = CBr - CO^2H$	147°
Trijodakrylsäure	$CJ^3 = CJ - CO^2H$	207°
α Brom β dijodacrylsäure	$CJ^2 = CBr - CO^2H$	182°
α Chlor β dijodacrylsäure	$CJ^2 = CCl - CO^2H$ (?)	143°
Chlorbromjodacrylsäure	?	128—129°

[1]) Amer. chem. Journ. 3, 124.